

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

F-6998
52106

U.S.A.



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 7月24日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-222592

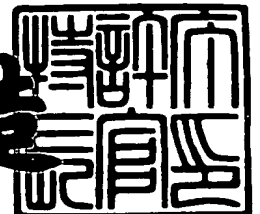
出 願 人
Applicant(s):

東洋ゴム工業株式会社

2001年 3月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3012560

【書類名】 特許願

【整理番号】 000724MHP1

【提出日】 平成12年 7月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 21/00

【発明の名称】 スチールコード接着用ゴム組成物

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内

 【氏名】 破田野 晴司

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内

 【氏名】 林 浩文

【特許出願人】

 【識別番号】 000003148

 【住所又は居所】 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号

 【氏名又は名称】 東洋ゴム工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100059225

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町 1 丁目 7 番 1 号 第百生命大阪瓦町ビル 8 階

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 薦田 瑋子

 【電話番号】 06-6227-5535

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076314

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町 1 丁目 7 番 1 号 第百生命大

阪瓦町ビル 8 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔦田 正人

【電話番号】 06-6227-5535

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008589

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9805559

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スチールコード接着用ゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチールコードに対する接着性に優れたゴム組成物であって、
天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムを含有するゴム成分 1 0 0 重量部に対し、下記 (A) 成分および (B) 成分が配合されてなることを特徴とするスチールコード接着用ゴム組成物。

(A) ニッケルを含有する化合物とモリブデンを含有する化合物との混合物、あるいはニッケルとモリブデンを同時に含有する化合物を金属換算分で 0. 0 1 ～ 1 0 重量部

(B) (b 1) ヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体 0. 2 ～ 2 0 重量部、及び

(b 2) フェノール樹脂、レゾルシン、レゾルシン誘導体及びクレゾール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種 0. 1 ～ 1 0 重量部。

【請求項 2】

さらに、カルシウムを含有する化合物 (C) が配合されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記カルシウムを含有する化合物 (C) が、前記 (A) 成分に対して重量比で 0. 1 ～ 2 0 % 配合されてなることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

さらに、シリカ (D) が配合されてなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記シリカ (D) が、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 1 0 0 重量部配合されてなることを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スチールコード接着用ゴム組成物に関し、スチールコードに対する接着性に優れたスチールコード接着用ゴム組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

従来より真鍮、ブロンズ、亜鉛などによりメッキされたスチールコードに対するゴムの接着力を高めるために、有機酸コバルトが使用されていた。すなわち、ゴム組成物に有機酸コバルトを配合することにより、スチールコードとの間の接着界面層の形成が促進され、接着力が高まるといった技術があった。

【 0 0 0 3 】

最近、車両の高速化、高馬力化に伴う高発熱下での接着力劣化や、タイヤの寿命延長化に伴う熱履歴による接着力劣化、あるいは製造期間から走行期間まで（製造から使用されるまでの「保管期間」。実際に走行する「使用期間」も含む）の湿熱による接着力劣化などの問題が発生し、より高い水準の接着性が要求されてきている。

【 0 0 0 4 】

コバルトは、初期の接着力には優れているものの、上記したような熱劣化（熱老化）により接着性の低下が大きく、もはやコバルトでは、最近において要求されるような高い水準の接着性能を満足することができなくなりつつある。察するに、コバルトは酸化促進作用が強く、また接着層の形成の促進作用が走行末期には接着層厚みを増大させ、ゴム層の破壊を至らしめていると考えられる。

【 0 0 0 5 】

また、コバルトはレアメタルであり、かつ原料産出国の政情が不安定なこともあり価格変動が大きく、ゴム製品の安定供給が難しいといった問題があった。

【 0 0 0 6 】

【発明の目的】

本発明は上記の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、初期接着性は

もちろんのこと、耐熱接着性や耐湿熱接着性にも優れ、耐ゴム破壊に関しても、これまでと同程度かあるいはそれ以上の性能を備えたスチールコード接着用ゴム組成物を提供するところにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載のスチールコード接着用ゴム組成物は、スチールコードに対する接着性に優れたゴム組成物であって、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムを含有するゴム成分100重量部に対し、下記(A)成分および(B)成分が配合されてなるものである。(A)ニッケルを含有する化合物とモリブデンを含有する化合物との混合物、あるいはニッケルとモリブデンを同時に含有する化合物を金属換算分で0.01～10重量部、(B)(b1)ヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体0.2～20重量部、及び(b2)フェノール樹脂、レゾルシン、レゾルシン誘導体及びクレゾール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種0.1～10重量部。

【0008】

請求項2記載の組成物は、請求項1に記載の組成物であって、さらに、カルシウムを含有する化合物(C)が配合されてなるものである。

【0009】

請求項3記載の組成物は、請求項2に記載の組成物であって、前記カルシウムを含有する化合物(C)が、前記(A)成分に対して重量比で0.1～20%配合されてなるものである。

【0010】

請求項4記載の組成物は、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物であって、さらに、シリカ(D)が配合されてなるものである。

【0011】

請求項5記載の組成物は、請求項4に記載の組成物であって、前記シリカ(D)が、ゴム成分100重量部に対して1～100重量部配合されてなるものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

ゴム成分

本発明に用いるゴム成分としては、具体的には、天然ゴム、合成ゴムとしては、ポリイソプレンゴム（I R）、ポリブタジエンゴム（B R）、スチレン・ブタジエンゴム（S B R）、イソプレン・イソブチレンゴム（I I R）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（E P D M）およびこれらの変性物などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用することもできる。

【0013】

（A）成分

ニッケルを含有する化合物、モリブデンを含有する化合物としてはそれぞれ、無機物、有機物のどちらでも構わない。

【0014】

無機物では、酸化ニッケルや酸化モリブデン、硫酸ニッケルや硫酸モリブデン、リン酸ニッケルやリン酸モリブデン、亜リン酸ニッケルや亜リン酸モリブデン、炭酸ニッケルや炭酸モリブデン、塩化ニッケルや塩化モリブデンなどが挙げられる。

【0015】

有機物では、有機酸のニッケル塩やモリブデン塩、有機ニッケル硫黄化合物や有機モリブデン硫黄化合物などが挙げられる。なお、有機酸のニッケル塩としては、ナフテン酸ニッケル、オクチル酸ニッケル、プロピオン酸ニッケル、アビエチン酸ニッケル、及び酢酸ニッケルが、接着性能に優れているという点で好ましい。また、有機酸のモリブデン塩としては、ナフテン酸モリブデン及び／又はアビエチン酸モリブデンが、接着性能に優れているという点で好ましい。

【0016】

（A）成分においてNi/Mo（金属換算分重量）としては特に限定はなく、2/1～20/1であることが好ましい。2/1未満の場合、経済的不利益を招いたり（MoがNiに比較して非常に高価）、配合ゴムの硬度（剛性）を低下させるという問題が生じる可能性があり、20/1以上の場合、十分な接着性が得られない（Niが劣る接着性を補えない）という問題が生じる可能性がある。

【 0 0 1 7 】

これらの有機酸塩において有機酸がブレンドされていても構わない。例えば、
(A) 成分が、ナフテン酸／オクチル酸 = 1 / 1 ~ 1 / 4 重量%のニッケル塩と、
ナフテン酸のモリブデン塩の混合物である場合は、接着性、特に湿熱接着性が
さらに向上するというメリットがあり、好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、ナフテン酸は、例えば 2 5 0 m g K O H / g 以上の高酸価であることが
接着性、特に耐熱接着性がさらに向上するという理由で好ましい。

【 0 0 1 9 】

(B) 成分

本発明における (B) 成分としては、下記 (b 1) 成分と (b 2) 成分の組合
せにより構成される。

【 0 0 2 0 】

(b 1) ヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体、

(b 2) フェノール樹脂、レゾルシン、レゾルシン誘導体及びクレゾール樹脂か
らなる群より選ばれる少なくとも 1 種。

【 0 0 2 1 】

メラミン誘導体としては、例えばヘキサメトキシメチルメラミンなどが挙げら
れる。

【 0 0 2 2 】

レゾルシン誘導体としては、例えばレゾルシン・アルキルフェノール・ホルマ
リン共重合樹脂、レゾルシン・ホルマリン反応物などが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

(C) 成分

さらに、カルシウムを含有する化合物 (C) を配合することが、接着性、特に
耐熱接着性がさらに向上するという理由で好ましい。

【 0 0 2 4 】

(C) 成分であるカルシウム含有化合物としては、例えばホウ酸カルシウム、
ネオデカン酸カルシウム等が挙げられるが、これによって限定されるものではな

い。

【 0 0 2 5 】

このカルシウム含有化合物（C）は、（A）成分の製造時に配合することが、配合ゴムの硬度（剛性）を向上させる効果が得られるという理由で好ましい（（C）成分を単独で、（A）成分とは別にゴムに添加する場合はこのような効果は得られない）。

【 0 0 2 6 】

（D）成分

さらに、シリカ（D成分）を配合することにより、さらに接着力を高めることができる。シリカとしては、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）など、特に限定はない。

【 0 0 2 7 】

カーボンブラック

本発明で使用し得るカーボンブラックとしては特に限定はなく、たとえばASTMD1765による分類の補強性が大である100番台の番号を持つSAF級、200番台の番号を持つISAF級、300番台の番号を持つHAF級等が挙げられ、具体的には、N110、N121、N219、N220、N231、N330、N339が例示される。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

【 0 0 2 8 】

その他（配合割合など）

（A）成分の配合割合は、ゴム成分100重量部に対して、（金属換算分で）0.01～10重量部である。（A）成分の配合割合が0.01重量部未満の場合、十分な初期接着性が得られないという問題が生じ、10重量部を超える場合、金属分がゴムの酸化劣化を促進してゴムの耐老化性が低下し、結果として老化後の接着性が低下するという問題が生じる。なお、好ましい範囲は、（金属換算分で）0.01～5.0重量部であり、さらに好まし範囲は0.01～2.0重量部である。

【 0 0 2 9 】

(B) 成分の配合割合は、(b 1) 成分に関しては、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 0. 2 ~ 2 0 重量部であり、(b 2) 成分に関しては、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 1 0 重量部である（比率は、用途や使用する樹脂種により変わるので一概にはいえない）。(b 1) 成分の配合割合が 0. 2 重量部未満の場合および (b 2) 成分の配合割合が 0. 1 重量部未満の場合、接着性の向上効果が十分に得られないという問題が生じ、(b 1) 成分の配合割合が 2 0 重量部を超える場合および (b 2) 成分の配合割合が 1 0 重量部を超える場合、ゴムが樹脂状になってもらくなくなるという問題が生じる。なお、好ましい範囲は、(b 1) 成分が 0. 5 ~ 1 0 重量部であり、(b 2) 成分が 0. 5 ~ 5. 0 重量部である。

【0 0 3 0】

(C) 成分のカルシウム含有化合物の配合割合は、(A) 成分に対し、重量比で 0. 1 ~ 2 0 % である。(C) 成分の配合割合が 0. 1 重量% 未満の場合、十分な耐熱接着性向上が得られないという問題が生じ、2 0 重量% を超える場合、(A) 成分の製造が困難になるという問題が生じる。なお、好ましい範囲は、1 ~ 1 0 重量% である。

【0 0 3 1】

硫黄の配合割合については特に限定はなく、例えば 1 ~ 1 0 重量部である。

【0 0 3 2】

【実施例】

以下、本発明の一実施例を挙げて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0 0 3 3】

実施例および比較例

下記【表 1】に記載した共通成分と下記【表 2】 ~ 【表 4】に記載した各成分を、同表に記載の割合で以て配合した。その後、バンバリミキサーを用いて一般的方法に従って混練し、ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物に関し、接着性試験（初期接着性、耐熱接着性、湿熱接着性）および耐老化性試験を行ない、各評価を行なった。各々の評価方法は次の通りである。

【0034】

(1) 接着性試験

黄銅メッキスチールコードを12本/25mm間隔で並べ、シーティングした評価ゴムで挟み込んだものを2枚重ね、150℃で30分間加硫してサンプルを作成した。25mm幅サンプルの剥離力をオートグラフにて測定した。また、スチールコードゴム被覆率を目視にて評価した。

【0035】

初期接着性と耐熱接着性・湿熱接着性を評価した（耐熱接着性：160℃オープン中で老化させたのちの接着性を評価。湿熱接着性：水を入れたオートクレーブにサンプルを入れ、105℃オープン中で老化させたのちの接着性を評価）。比較例1の結果を100とし、指数表示した。結果を〔表2〕～〔表4〕に併記した。

【0036】

(2) 耐老化性試験

ギヤーオープン中老化後に（90℃オープン中でサンプルを老化したのちに）引張試験（JIS K6253準拠）を行なった。初期に対する破断伸びの保持率の結果を比較例1=100として指数表示した。結果を下記〔表2〕～〔表4〕に併記する。

【0037】

【表1】

天 然 ゴ ム	100部
カーボンブラック (HAF)	60部
亜鉛華	8部
老化防止剤(6C)	2部
不溶性硫黄	6部
促進剤(DZ)	1部

【0038】

【表 2】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
ステアリン酸 Co	○				
Ni/Moサンプル1 (*1)					
Ni/Moサンプル2 (*2)					
Ni/Moサンプル3 (*3)		○		○	○
Ni/Moサンプル4 (*4)					
Ni/Moサンプル5 (*5)					
Ni/Moサンプル6 (*6)					
Ni/Moサンプル7 (*7)					
Ni/Moサンプル8 (*8)					
ゴム成分100部に対する 上記した金属化合物の配合量 (金属換算量) (部)	0.2	0.2		0.005	15
スミカノール620 (住友化学) (*9)	2		2	2	2
サイレッツ963L (三井サイテック) (*10)	4		4	4	4
初期接着性 剥離力 ゴム被覆率	100 100	82 100	76 100	73 100	101 100
耐熱接着性 (160℃×96h age) 剥離力 ゴム被覆率	100 50	75 50	88 60	110 90	82 60
湿熱接着性 (105℃×96h steam age) 剥離力 ゴム被覆率	100 10	83 10	105 10	106 10	88 5
耐老化性 (90℃×192h age) 改良度	100	106	110	127	85

【0039】

【表 3】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
ステアリン酸 Co						
Ni/Moサンプル1 (*1)	○					
Ni/Moサンプル2 (*2)		○				
Ni/Moサンプル3 (*3)			○			
Ni/Moサンプル4 (*4)				○		
Ni/Moサンプル5 (*5)					○	
Ni/Moサンプル6 (*6)						○
Ni/Moサンプル7 (*7)						
Ni/Moサンプル8 (*8)						
ゴム成分100部に対する 上記した金属化合物の配合量 (金属換算量) (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
スミカノール620 (住友化学) (*9)	2	2	2	2	2	2
サイレッツ963L (三井サイテック) (*10)	4	4	4	4	4	4
初期接着性 剥離力 ゴム被覆率	111 100	114 100	116 100	115 100	111 100	117 100
耐熱接着性 (160℃×96h age) 剥離力 ゴム被覆率	93 80	98 80	100 90	99 80	100 70	96 90
湿熱接着性 (105℃×96h steam age) 剥離力 ゴム被覆率	106 20	104 15	105 10	104 10	106 10	99 20
耐老化性 (90℃×192h age) 改良度	113	112	111	112	111	100

【0040】

【表 4】

	実 施 例						
	7	8	9	10	11	12	13
ステアリン酸 Co Ni/Mo サンプル 1 (*1)							
Ni/Mo サンプル 2 (*2)							
Ni/Mo サンプル 3 (*3)			○	○	○	○	○
Ni/Mo サンプル 4 (*4)							
Ni/Mo サンプル 5 (*5)							
Ni/Mo サンプル 6 (*6)							
Ni/Mo サンプル 7 (*7)	○						
Ni/Mo サンプル 8 (*8)		○					
ゴム成分 100 部に対する 上記した金属化合物の配合量 (金属換算量) (部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
スミカノール 620 (住友化学) (*9)	2	2	8			2	2
レソルシン・ホルマリン反応物 ペナコライト樹脂 B19-S (インドスペック社)				2			
レソルシン (住友化学)					2		
サイレッツ 963L (三井サイテック) (*10)	4	4	10	4	4		4
ヘキサメチレンテトラミン ノクセラー H (大内親興化学)						4	
シリカ (ニブシール AQ 日本シリカ製)							10
初期接着性 剥離力 ゴム被覆率	105 100	114 100	116 100	114 100	118 100	114 100	105 100
耐熱接着性 (160℃×96h age) 剥離力 ゴム被覆率	99 80	104 70	114 90	102 90	98 90	98 90	97 90
湿熱接着性 (105℃×96h steam age) 剥離力 ゴム被覆率	91 30	95 10	127 30	103 10	107 10	103 15	100 40
耐老化性 (90℃×192h age) 改良度	113	107	111	113	109	111	110

【0041】

* 1) ナフテン酸 Ni / ナフテン酸 Mo (Ni / Mo = 2 / 1 (モル比))

* 2) ナフテン酸 Ni / ナフテン酸 Mo (Ni / Mo = 4 / 1 (モル比))

* 3) ナフテン酸 Ni / ナフテン酸 Mo (Ni / Mo = 6 / 1 (モル比))

- * 4) ナフテン酸Ni / ナフテン酸Mo (Ni / Mo = 8 / 1 (モル比))
- * 5) ナフテン酸Ni / ナフテン酸Mo (Ni / Mo = 20 / 1 (モル比))
- * 6) ナフテン酸Ni / 高酸価 (300 mg KOH / g) ナフテン酸Mo (Ni / Mo = 6 / 1 (モル比))
- * 7) (オクチル酸Ni + ナフテン酸Ni [オクチル酸 : ナフテン酸 = 7 : 3]) / ナフテン酸Mo (Ni / Mo = 6 / 1 (モル比))
- * 8) ナフテン酸Ni / ナフテン酸Mo (Ni / Mo = 6 / 1 (モル比))
+ ホウ酸Ca (重量比で2%)
- * 9) レゾルシン・アルキルフェノール・ホルマリン共重合樹脂
- * 10) ヘキサメトキシメチルメラミン

【0042】

【発明の効果】

本発明により、初期接着性はもちろんのこと、耐熱接着性や耐湿熱接着性にも優れ、耐ゴム破壊に関してもこれまでと同程度かあるいはそれ以上の性能を備えたスチールコード接着用ゴム組成物を提供することができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 初期接着性はもちろんのこと、耐熱接着性や耐湿熱接着性にも優れ、耐ゴム破壊に関してもこれまでと同程度かあるいはそれ以上の性能を備えたスチールコード接着用ゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムを含有するゴム成分 1 0 0 重量部に対し、下記 (A) ～ (D) 成分が配合されてなるスチールコード接着用ゴム組成物。(A) ニッケルを含有する化合物とモリブデンを含有する化合物との混合物、あるいはニッケルとモリブデンを同時に含有する化合物を金属換算分で 0. 0 1 ～ 1 0 重量部、(B) (b 1) ヘキサメチレンテトラミンまたはメラミン誘導体 0. 2 ～ 2 0 重量部、及び (b 2) フェノール樹脂、レゾルシン、レゾルシン誘導体及びクレゾール樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種 0. 1 ～ 1 0 重量部、(C) カルシウムを含有する化合物、及び (D) シリカ。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 4 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号

氏 名 東洋ゴム工業株式会社